

REMARKS

Non-elected claims 3, 5 and 6 have been canceled, and new claims 9 and 10 (to the elected invention) have been added. No new matter was added. Thus, elected claims 1, 2 and 7-10 are pending in the present application for further prosecution. Independent claim 1 has been amended to distinguish over the prior art of record. No new matter was added. Accordingly, Applicants respectfully request reconsideration of the rejections and respectfully submit that claims 1, 2 and 7-10 are in condition for allowance.

I. Claim of Priority

On the Office Action Summary Sheet, it is indicated that “None of” the certified copies of the priority documents have been received.

The priority document was timely filed during the International Phase of the International PCT Patent Application of which the present application is the U.S. national phase. The undersigned Attorney has checked the records of WIPO concerning the International PCT application corresponding to the present application and a copy of the certified priority document is publically available and accessible on the Internet website of WIPO (www.wipo.int).

Applicants respectfully submit that they have met their responsibility with respect to filing the priority document and respectfully request that acknowledgement be made that the certified copy of the priority document (JP 2004-020850 filed January 29, 2004) has been properly received during the International phase of the present application.

II. Election/Restriction

Applicants affirm the provisional election without traverse to prosecute the invention (Group I) of claims 1, 2, 7 and 8 directed to a high purity copper.

III. Claim Objections

Claim 1 has been amended to delete use of parentheses (“ and “”).

Claim 7 has been amended to depend from claim 1, and claim 8 depends from claim 7.

Applicants respectfully submit that claims 7 and 8, as amended, are not “substantially duplicative” of claims 1 and 2. Claim 7 includes product by process claim limitations that claims 1 and 2 do not include.

Applicants request reconsideration of the objections.

IV. Objection to Abstract

The Abstract has been amended to include no more than 150 words. No new matter was added.

Applicants request reconsideration of the objection.

V. Claim Rejection – 35 USC §112, second paragraph

In the non-final Office Action dated February 26, 2010, claim 1 is rejected under 35 USC §112, second paragraph as being indefinite.

Claim 1, as amended, requires the following limitations:

An “ultrahigh purity copper having a residual resistance ratio of 38,000 or greater”, “a purity of 8N or higher”, the “gas components of O, C, N, H, S and P being excluded from a determination of said purity”, and “a content of impurities in said ultrahigh purity copper excluding said gas components totaling no more than 0.01ppm.”

Applicants respectfully submit that claim 1, as amended, fully complies with the requirements of §112, second paragraph. For example, claim 1 clearly defines the gas components are not included in the purity calculation and are not included in the total content of

impurities. This does not mean that they are not present. Rather, see claim 2 with respect to defining that each element of the gas components is 1ppm or less.

Also, the new claim limitation with respect to the total amount of impurities, excluding gas components, being no more than 0.01ppm is disclosed in the present application, as filed, on page 4, lines 20-23. No new matter was added.

VI. Claim Rejection – 35 USC §102(b)

- A. In the non-final Office Action dated February 26, 2010, claims 1, 2, 7 and 8 are rejected under 35 USC §102(b) as being anticipated over the 1995 publication of Fujiwara et al. titled "Ductility of Ultra High Purity Copper"*

Fujiwara et al. describe results obtained when performing chemical analysis of copper samples of different purity levels. On page C7-295, Section 2, "Experimental Procedures", Fujiwara et al. state that the "ultra-high purity copper of 6N and 8N used in the present study was purified by the Japan Energy Co., Ltd.". The Assignee of the present application, Nippon Mining & Metals Co., Ltd., was formally named Japan Energy Company. Thus, the samples described by Fujiwara et al. were provided by the Assignee of the present application.

Upon careful study of Table 1, page C7-296, with respect to the results of chemical analysis, Applicants note that the sample indicated as 8N-Cu contains the following impurities: 0.011 mass ppm Ag; 0.003 mass ppm Al; 0.023 mass ppm Si; 0.004 mass ppm Ti; and 0.002 mass ppm Fe. The total impurity content of these five impurity elements (Ag, Al, Si, Ti and Fe) total 0.043 mass ppm. This corresponds to a purity level of 99.9999957mass % (assuming no other impurities), which corresponds to 7N5 purity at best, not 8N purity. Thus, the sample indicated as 8N-Cu by Fujiwara et al. is more accurately of 7N5 purity or less. Accordingly,

Applicants respectfully submit that Fujiwara et al. fail to disclose a purity level of “8N or higher” (99.999999wt%) required by claim 1 of the present application.

When studying the content of impurities for each of Ag, Al, Si, Fe and S disclosed by the 8N-Cu sample of Fujiwara et al., they are 0.011ppm, 0.003ppm, 0.023ppm, 0.002ppm, and 0.015ppm respectively. In contrast, these same elements in the present invention have contents of: less than 0.005ppm, less than 0.001ppm, less than 0.01ppm, less than 0.001ppm, and less than 0.005ppm, respectively. See Table 1 on page 6 of the present application, as filed. Upon comparing the above referenced sample of Fujiwara et al. with that required by the present application, it is clear that Fujiwara et al. have a higher impurity content for all impurities and provides a significantly inferior level of purity.

The residual resistance ratio of the 8N-Cu sample listed in Fujiwara et al. (actually 7N5 at best) cannot have a residual resistance ratio of 38,000 or higher. This is because the copper must have a purity level of 8N or more (true purity level) to have a residual resistance ratio of 38,000 or higher.

As evidence of this, Applicants have attached to this Amendment a copy of a publication published on July 23, 2006, titled “Ultra High Purity Materials”, and authored by Yuichiro Shindo (one of the named inventors of the present application). This publication is not prior art relative to the present application because it published (July 23, 2006) after the International Filing Date (January 5, 2005) of the present application.

An Information Disclosure Statement is being filed herewith and provides a copy of a prior art publication of Y. Ishikawa et al. titled “Floating Zone-Melting of Iron and Copper under Reduced Hydrogen Atmosphere” published on September 29, 1995.

The July 23, 2006 Shindo publication states that the “record high” residual resistance provided for only a small portion of the samples reported in the publication of Y. Ishikawa et al.

is 36,000 and that the purity level required to achieve a residual resistance ratio of 38,000 or more is 8N to 9N. Accordingly, the residual resistance ratio of the 7N5 (at best) sample of Fujiwara et al. cannot be 38,000.

An English translation of the highlighted (blocked) section on page 313 of the July 23, 2006 Shindo publication reads, as follows:

“When the purity reaches 9N, all impurity elements fall below the lower limits of analysis, and the RRR also shows an extremely high value of 45000. The results of RRR according to the various purities are shown in Table 5, 2) to 5). According to literature, commercially available Cu with a purity level of 4N has an extremely low RRR of approximately 100 to 550, and shows the value of approximately 900 to 7500 at a purity level of 6N. In the past, the record-high value reported in literature was 36000. Meanwhile, RRR of our Cu shows a value of 18000 at 6N, and shows an extremely high value of 38000 to 45000 at 9N.”

An English translation of the highlighted (blocked) section on page 17 of the prior art Y.

Ishikawa et al. publication reads, as follows:

“Although the bulk residual resistance ratio of the starting material is approximately 2500 to 3000, the bulk residual resistance ratio at the starting end is approximately 20000. Since the value obtained by performing size effect correction to 20000 obtained with the copper single crystal with a diameter of 9mm created by Burning et al. based on the floating zone melting method is 24300, it could be said that the precision is approximate to this value. At the third point from the starting end, the residual resistance ratio after the size effect correction is 36000. Even upon giving consideration to the error after the size effect correction of the sample, it could be said that the residual resistance value of copper of this portion is the highest among the published values.”

It is well settled U.S. patent law that a claim of a patent application can be properly anticipated under 35 USC §102 only if each and every element is found described in a single prior art reference. The identical invention must be shown in as complete detail as contained in the claim. The elements identified by the reference must be arranged as required by the claim. If a prior art reference relied on in a rejection made under 35 USC §102 does not contain every element recited in the claim in as complete detail as is contained in the claim and arranged as recited in the claim, the rejection must be removed.

Here, Fujiwara et al. do not disclose a copper sample having a purity of 8N or higher. Rather, Fujiwara et al. discloses a sample of 7N5 purity at best, and simply rounds this number up to 8N. In an attempt to make sure that claim 1 of the present application actually means 8N purity or higher, claim 1 has been amended to require that a total content of impurities (excluding gas components) is 0.01ppm or less. Fujiwara et al. clearly fail to disclose this limitation. For example, Si content alone in the Fujiwara et al. “8N-Cu” sample is 0.023ppm. In addition, the total of Si, Ag, Al, Ti and Fe total 0.043ppm which is significantly higher than the claimed 0.01ppm.

Still further, claim 1 requires a residual resistance ratio of 38,000 or higher. For the reasons explained above in detail, the “8N-Cu” sample of Fujiwara et al. (which actually has a 7N5, at best, purity level) cannot achieve a residual resistance ratio of 38,000.

Accordingly, Applicants respectfully request reconsideration and removal of the §102(b) rejection based on the Fujiwara et al. publication.

B. In the non-final Office Action dated February 26, 2010, claims 1, 2, 7 and 8 are rejected under 35 USC §102(b) as being anticipated over JP H02-185990 A.

JP ‘990 describes that the purity of copper is 7N or higher. However, JP ‘990 specifically discloses that the impurity content of Ag alone is 0.01ppm. See page 6, Table 1, of the Japanese publication of JP 02-185990 A provided with the Information Disclosure Statement filed herewith. Thus, when considering the other impurities listed in Table 1 of JP ‘990, the total impurity content (excluding gas components) will clearly be at least 0.1ppm which corresponds to 7N (99.99999wt%) purity.

Further, when comparing Table 1 on page 6 of JP ‘990 with Table 1 on page 6 of the present application, as filed, Ag content for JP ‘990 is 0.01ppm and Ag content for the present

invention is less than 0.005ppm. When comparing the total list of impurities, the purity level of JP '990 is clearly inferior to that required by the present invention. In addition, the detection limit in JP '990 for Sb is less than 0.02ppm, for Zn is less than 0.02ppm, and for Cd is less than 0.02ppm. From the perspective of chemical analysis detection limit, it is clear that JP '990 cannot disclose a purity level of 8N (99.999999wt%) as required by claim 1 of the present application.

Further, as described above, the residual resistance ratio will only be 38000 or higher with a true purity of 8N to 9N. Thus, it is clear that JP '990 cannot achieve a residual resistance ratio of 38000 or higher.

Still further, claim 1 of the present application has been amended to require the total impurity content (excluding gas components) to be 0.01ppm or less. In JP '990, Ag by itself equals the limit, thus any amount of any other impurity passes this amount, even amounts beyond the detection ability of JP '990.

It is well settled U.S. patent law that a claim of a patent application can be properly anticipated under 35 USC §102 only if each and every element is found described in a single prior art reference. The identical invention must be shown in as complete detail as contained in the claim. The elements identified by the reference must be arranged as required by the claim. If a prior art reference relied on in a rejection made under 35 USC §102 does not contain every element recited in the claim in as complete detail as is contained in the claim and arranged as recited in the claim, the rejection must be removed.

Here, the purity level, the total amount of impurities (excluding gas components) and the residual resistance ratio of JP '990 all fall outside the scope of claim 1 of the present application. Accordingly, Applicants respectfully request reconsideration and removal of the §102(b) rejection based on JP '990.

Still further, new claims 9 and 10 each require Ag content to be less than 0.005ppm. As stated above, JP '990 discloses Ag content of 0.01ppm. Thus, JP '990 clearly fails to anticipate the subject matter of new claims 9 and 10.

VII. Double Patenting

In the non-final Office Action dated February 26, 2010, claims 1, 2, 7 and 8 are provisionally rejected on the ground of non-statutory obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1-3 and 5-7 of co-pending U.S. Patent Application No. 11/915,628.

A Terminal Disclaimer is filed herewith to overcome the above referenced Double Patenting rejection. Applicants respectfully request reconsideration and removal of the above referenced rejection.

VIII. Conclusion

In view of the above amendments and remarks, Applicants respectfully submit that the objections and claim rejections have been overcome and that the present application is in condition for allowance. Thus, a favorable action on the merits is therefore requested.

Please charge any deficiency or credit any overpayment for entering this Amendment to our deposit account no. 08-3040.

Respectfully submitted,
Howson & Howson LLP
Attorneys for Applicants

By /William Bak/
William Bak
Reg. No. 37,277
501 Office Center Drive
Suite 210
Fort Washington, PA 19034
(215) 540-9216

解説



Review

超高純度金属材料

新藤裕一朗*

Ultra High Purity Materials

Yuichiro Shindo

Synopsis

Ultra high purity materials have developed with the semiconductor material. Furthermore, these materials have attractive characteristics to conventional materials. Ultra high purity materials have been obtained high electrical and thermal conductivity at low temperature, lower hardness, lower softening temperature, lower deformation resistance (high workability), higher Residual Resistivity Ratios (RRR) due to less non-metallic inclusion and voids. These properties have not been recognized in the conventional materials. Ultra high purity materials have been expected to be useful for semiconductor application, MoSi_2 heater, freezing point measurement, analysis standard sample, high temperature application, bonding wire and so on.

1. 緒言

産業の米といわれている半導体が、重厚長大を代表する材料 Fe から主役の座を奪って久しい。その半導体も高度微細化が進むにつれてプロセスの微細化が進み、ナノレベルの世界へ突入しようとしている。また、そこに使用される半導体材料も、Table 1 に示すように変遷してきている。Al から出発し、W, Mo, Ti さらには Co, Cu, Ta など種々の高純度金属材料が使用され、要求されてきた。この高純度金属は、さらにナノテクノロジーという大きな新分野に使用されつつある。ナノレベルの世界では、当然のことながら微量の不純物が悪影響を及ぼすからである。ナノメタラジーは、金属材料の組成、組織、構造などをナノレベルで制御し、新たなナノメタルを創出するようになる。

現在工業的に使用されている金属の性質は、純度 2N (99%) から 3N (99.9%) の金属材料の特性であり、その特性は不純物により変化した結果であり、その金属そのものの特性を十分に反映しているとはいえない。たとえば、Fe は一般に錆びやすく低温で脆い性質を有すると考えられてきたが、高純度化した Fe は錆びにくく、その耐食性は環境によっては金に匹敵することや、低温 ($\sim 200\text{ K}$) はもちろんのこと、極低温 ($\sim 20\text{ K}$) でも可塑性を有することなど、これまでの常識から理解できない現象がつつぎと見だされてきている。このように超高純度金属材料は、材料の基本である熱力学、物理化学的性質、力学特性などのこれまでの知識を根本的に変える可能性を有している。このことから、各種金属も超高純度化すれば、新たに新世界が開けてくる。

Table 1. Roadmap of semiconductor materials.

Year of production	1970	1976	1982	1985	1988	1992	1995	1998	2000	2002	2005				
DRAM	1 K	16 K	256 K	1 M	4 M	16 M	64 M	256 M	1 G	4 G	16 G				
Gate materials	Al	Pol-Si	MoSi ₂	WSi ₂		TiSi ₂		CoSi ₂		NiSi					
Gate insulator	SiO ₂														
Interconnect	Al		Al-Si/TiN			Al-Cu/TiN			Cu/Ta						

2006年7月23日受付

*日鉱金属電子材料カンパニー-豊原工場新素材開発センター (Innovative Materials Development Center Isobara Works Electronic Materials Company Nippon Mining & Metals Co., Ltd.)

本論文では、金属の高純度化方法について簡単に述べ、その金属の特性の一部を超高純度 Cu を中心に報告し、最後に将来の展望について述べる。

2. 高純度金属の製造方法

市販されている金属の純度は、通常 2N (99%) ~ 4N (99.99%) である。これらの金属を高純度化する場合、大きく分けて湿式精製法と乾式精製法がある。湿式精製法では電解、再結晶、イオン交換、溶媒抽出法などがあり、乾式精製法では蒸留、帯溶融精製、固相電解、真空溶融などがある。必要に応じて、これらの精製法を組み合わせて実施する。主な精製法について Table 2 に簡単にまとめたが、この表で示したものは、ほんの一例に過ぎない。

Cu を例にとって述べると、一般的な高純度化方法は Table 3 のようになる。電解法の繰返し以外に帯溶融精製を何度も繰返し高純度化する。その中で、最高純度を出しているのが、帯溶融精製の中でも浮遊溶融精製法

である。出発原料は、硝酸溶電解精製した RRR=10000 の高純度銅から作製したロッドであり、これを浮遊溶融精製法で 9 回精製後真空焼きなましを行っている。この結果、帯溶融のスタート側で RRR=23000 の値を得ており、極めて高純度化されたことが確認できる。帯溶融精製法では、素材の表面清浄、脱ガス、容器材質、雰囲気などが重要となる。ここで、RRR とは残留抵抗比 (Residual Resistivity Ratios: RRR) の略で、温度 293 K と 4.2 K との比抵抗の比であり、純度評価の判定の一つに用いられる。しかし、含有される不純物の種類によって値がある程度左右されるという欠点を有するが、総合的な純度を評価するのに最適であり、RRR が高いほど純度が良いことを表している。ここで、日鉱金属㈱ (以下、当社という) で製造している高純度 Cu の不純物分析と RRR 値の一例を Table 4 に示す。不純物分析結果と RRR を示している。不純物分析測定方法は、Glow Discharge Mass Spectrometry (グロー放電質量分析法; GD-MS) を採用している。GD-MS は、試料

Table 2. Purification process of metal.

	Purification method	Property utilized
Hydro-metallurgical purification	Selective precipitation	Solubility
	Cementation	Electrode potential
	Electro winning	Electrode potential
	Electro refining	Electrode potential
	Ion exchange	Distribution of dissolved ions between phases
	Solvent extraction	Distribution of dissolved ions between phases
Pyro-metallurgical purification	Distillation	Vapor pressure
	Sublimation	Vapor pressure
	Zone melting	Distribution of atoms between solid and liquid phases
	Fractional crystallization	Distribution of atoms between solid and liquid phases
	Electro transport	Ion mobility
	Selective reaction	Reactivity

Table 3. Refining process of Cu.

	Purification process	Purity
1	Re-electro refining (sulphate) → Oxidation melting → 3 rd electrorefining (nitrate) → Atmosphere melting Continuous casting	5 N
2	Re-electro refining (sulphate; several pass) → Zone refining (several pass) Re-electro refining (sulphate; several pass) → Vacuum melting → Zone refining (several pass)	>5 N RRR=3000 ~ 6000
3	Re-electro refining (2 pass) → De-sulphurization-zone refining (3 pass)	6 N RRR=900 ~ 1160
4	Refining → Melting → Casting Use of pure water and clean room, clean of circumstance	6 N RRR=4000
5	Re-electro refining (sulphate) → Vacuum casting Re-electro refining (sulphate) → Zone refining (several pass)	5 N RRR=824 7 N RRR=5450
6	Re-electro refining (sulphate) + Electro refining (nitrate: 3 pass) → Vacuum melting Continuous casting	7 N
7	Electrolysis → Zone refining (repeat)	8 N
8	Re-electro refining (several pass) → Crucible melting → Floating-zone melting (3 pass)	RRR=22000

Table 4. Typical analysis of several coppers.

Element	Commercial (OFC:4 N)	High purity Cu (6 N)	Ultra high purity Cu (9 N)	Unit
Na	0.01	<0.01	<0.005	ppm
K	0.2	<0.01	<0.01	ppm
U	<0.1	<0.1	<0.1	ppb
Th	<0.1	<0.1	<0.1	ppb
Fe	0.15	0.02	<0.001	ppm
Ni	0.02	<0.005	<0.001	ppm
Ag	8	0.2	<0.005	ppm
Cr	<0.01	0.02	<0.005	ppm
S	10	<0.005	<0.005	ppm
As	0.1	<0.005	<0.005	ppm
Sb	0.03	<0.005	<0.005	ppm
Bi	0.02	<0.001	<0.001	ppm
Al	1.5	0.05	<0.001	ppm
C	<10	<1	<1	ppm
O	75	<1	<1	ppm
N	<10	<1	<1	ppm
RRR	100	18000	45000	

Table 5. RRR value of various coppers.

Purity	Reference	NMM
4 N	100 ~ 550	—
6 N	900 ~ 7500	18000
7 N	8500	—
9 N	—	38000 ~ 45000
Highest value (past)	38000	—

Nippon
Mining & Metals

をグロー放電により原子化およびイオン化し、イオン化した目的元素を質量分析により定量する方法で、固体のまま直接定量でき、高感度にはば金元素を迅速に測定できる。

純度が9Nになると、全ての不純物元素が分析下限値以下となり、RRRも45000と非常に高い値を示している。各種純度によるRRRの結果を、Table 5^{*)}に示す。市販されている純度4NレベルのCuは文献によると約100～550と非常に低く、純度6Nレベルでは約900～7500の値を示す。過去において、文献で報告されている値の最高値^{*)}は36000である。一方、当社CuのRRRは6Nで18000であり、9Nで38000～45000と非常に高い値となっている。

3. 超高純度金属材料の性質および用途

ここでは、主にCu、Ti、合金を例にとって報告する。

3. 1 超高純度Cu

IT技術の進展に伴い、近年、銅に対する要求がより高純度、高強度にと極限化してきている。純銅の中には、比較的高純度品といわれている4N～5Nレベルの無酸素銅 (Oxygen Free Copper: OFC) や (超) 高純度銅と呼ばれて

いる6N～9Nレベルの銅がある。ここでは、半導体スパッタリング用Cuターゲットを例に用いて、純度6Nの高純度銅の特性について説明する。

現在、LSI配線にはAlあるいはAl合金 (Al-Cu-Si) が使用されているが、LSI設計寸法の微細化に伴いAlよりも比抵抗の小さな金高が求められている。Table 6は、配線材料の物性を比較したものである。この表で明らかのようにCuはAlよりも比抵抗が小さくかつ融点が高いため、エレクトロマイグレーションにも強いという特性を有している。このような優位性から近年、Cu配線が盛んに使用されている。Cu配線の簡単な模式図を、Fig.1に示す。バリア層 (TaN)、Cuシード層、Cu配線の3層構造で形成されており、バリア層およびCuシード層は一般にスパッタリング法によって形成される。Cuシード層に要求される特性として、a) 比抵抗が小さいこと b) 膜に欠陥 (パーティクル) がないことなどが挙げられる。

非磁性体である純Cuの電気抵抗 ρ は、Matthiessenの法則から式(1)で表されることが知られている。

$$\rho = \rho_0 + \rho_i \quad \text{.....(1)}$$

Table 6. Physical properties comparison of interconnect metal.

Metal	Melting point (°C)	Resistance (mΩ/cm)	Oxidation resistance	Heat rate of expansion (ppm/K)	Self diffusion D_0 (cm ² /s)	Self diffusion E_a (eV)
Al	660	2.6~3	Good	29	1.7	1.5
Cu	1083	1.68	Bad	17	0.95	2.1
Ag	961	1.62	Fair	19	0.24	1.9
Au	1063	2.36	Good	14	0.091	1.8
W	3410	5.52	Fair	4.6	-	>3

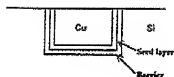
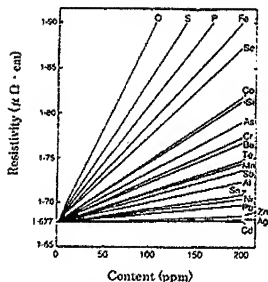
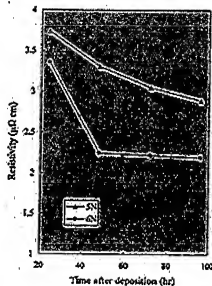


Fig.1. Diagram of Cu conductor interconnect.

Fig.2. Relationship between electrical resistivity and additional elements³⁾.

ここで、 ρ_0 :残留抵抗、 ρ_1 :格子振動に起因する抵抗を表す。 ρ_1 は温度に依存する項で物質固有の値を示す。一方、 ρ_0 は原子空孔、転位、不純物などに大きく依存する。Fig.2に純Cuの電気抵抗に及ぼす微量不純物の影響を示す³⁾。この図よりCuの電気抵抗上昇にO, S, P, Feなどの不純物が大きく寄与することがわかる。したがって、

Fig.3. Resistivity after sputtering⁷⁾.

Cu シード層をスパッタリング法で成膜する際、使用するCu ターゲットには、上記不純物元素が極力低減されたものが要求される。当社で高純度化した超高純度Cuターゲット(6N)と市販されている純度5Nレベルの無酸密銅ターゲットを用いて、成膜したCu薄膜のシート抵抗を比較した結果を、Fig.3に示す。なお、用いたOFCターゲットと高純度Cuターゲットの純度は、Table 4に示している値とはほぼ同様である。O, S, Fe含有量の高いOFCターゲットを用いて成膜したCu薄膜のシート抵抗は250mΩ前後であるのに対し、高純度Cuターゲットを用いたものは約235mΩとなり、OFCに比較し約5~6%抵抗値が減少している。高純度Cuは、不純物元素含有量が少なく、さらに不純物元素による粒界のピンニング効果が少ないため、室温でも粒成長が起きてシート抵抗が低下したと考

えられる。また、低温でも容易に結晶粒径の粗大化が起こるため、エレクトロマイグレーション特性、メッキ下地などに有利に働くという利点もある。

スパッタリングした場合、スパッタリングによる薄膜形成時にパーティクルと呼ばれる欠陥が生じ、この欠陥は半導体の製造歩留りを低下させることがある。Fig.4は、Cu 薄膜上に存在するパーティクル数を、OFC ターゲットと6N Cu ターゲットで比較した結果を示したものである。純度5NのOFC ターゲットを用いた場合のパーティクル数は約40個であるのに対し、純度6Nの高純度Cuターゲットでは10個以下となり、著しくパーティクル数が減少する。OFC ターゲットのパーティクルが多い理由は、不純物であるO、SのCu中への溶解における固溶限が数ppm以下と非常に小さいため、結晶粒界上に偏析した硫化物あるいは硫化物が介在物となって、スパッタリング中に成膜面上に飛来するためであると推察される。

Cu 配線は、Cu シード層をスパッタで成膜した後電気メッキにより形成される。電気メッキする際、用いられるアノードの純度や液の純度に配線の膜は影響される。例えば、液組成を同一とし、アノードに純度の異なるCuを用いて高温で電気メッキし、その膜を熱処理した場合の結果をFig.5、Fig.6に示す。カソードに電着したCu中の膜の硬さは、メッキ直後は純度によらずほとんど差は見られない。しかし、時間が経過するにつれて、用いたアノードの純度がよいほど硬さは低くなり、9N Cuをアノードに用いた場合が一番低い硬さになっている。また、膜中の不純物を分析した結果、やはり高純度のものを用いたほうが不純物量は低いことも判明している。Fig.6から、膜の硬さは、膜中の不純物含有量の合計量に大きく依存することがわかる。

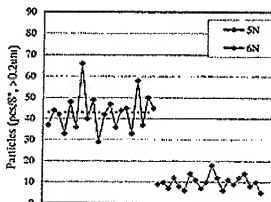


Fig.4. Comparison of particle number between 5N Cu and 6N Cu.

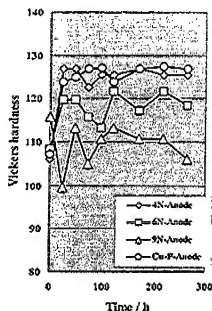


Fig.5. Relation between hardness of copper plating film and annealing time.

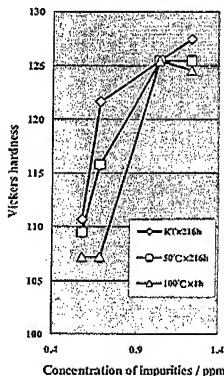


Fig.6. Relation between hardness of copper plating film and impurities.

超高純度 Cu のその他の特性を、次に述べる。

Fig.7 では、熱伝導率の温度変化を純度 4N と 6N で比較している。純度 4N の Cu は 18 K がピークとなり、その時の熱伝導率は $3.1 \times 10^3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ であるが、6N Cu の熱伝導率は 8 K 付近でピークとなり、その値は $3.0 \times 10^3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ となった。Fig.8 は、等時焼鈍曲線を示しており、 $\phi 2 \text{ mm}$ まで冷間伸張し、各温度においてアルゴン雰囲気中で 3.6 ks 焼鈍したものの引張強さの変化を示している。6N Cu の半軟化温度は 350 K 程度であり、4N Cu の約 440 K に比べて大幅に低下している。Fig.9 は、6N Cu の極細線の常温における軟化曲線を示している。 $\phi 25 \mu\text{m}$ の 6N Cu を室温に放置しておく、約 800 ks で軟化した。4N Cu は変化が認められなかった。Fig.10 は、純度の異なる Cu に In を添加した場合を示しているが、高純度化した Cu は微量の元素を添加するだけで軟化特性に著しい変化を生じて

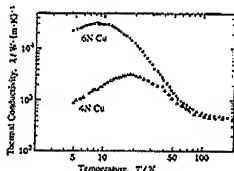


Fig.7. Thermal conductivity at very low temperature.

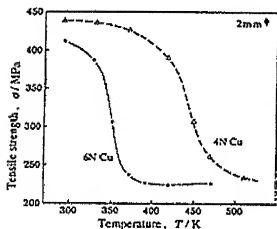


Fig.8. Relation between tensile strength and annealing temperature.

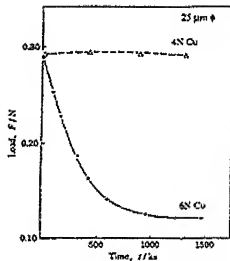


Fig.9. Softening curve of ultra-fine wire at room temperature.

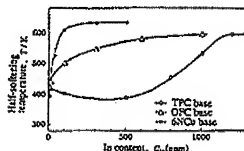


Fig.10. Effect of In content on softening temperature.

いる。結晶組織は、不純物量が減少すると粗大化傾向にあり、その一例を Fig.11 例に示す。Cu 中の酸素含有量が少なくなると、結晶組織が粗大化していることがわかる。

このように、超高純度 Cu は市販の Cu に比べて、極低温において電気抵抗が小さく、低温での熱伝導率が高く、再結晶温度も低く、常温で軟化し、さらに中間温度域での脆性がほとんどなくなる。

以上のことからわかるように、超高純度 Cu の物性をほんの少し調査しただけで新しい特性が次々と出現している。

3.2 高純度 Ti

工業用の CP-Ti は、酸素含有量が多いため延性に乏しいが、高純度化すると異なった状況になる。純度 4N5 Ti と 6N Ti を比較した場合、引張速度 10 mm/min、繰後 1.0 mm、標点距離 70 mm で行ったものの結果の一例を、Fig.12 に

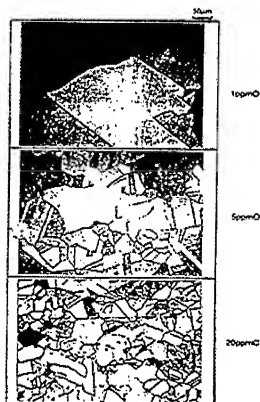


Fig.11. Grain size dependence on purity and oxygen content.

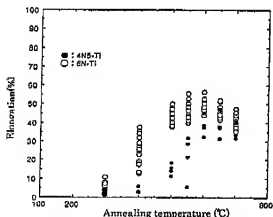


Fig.12. Change of the elongation by the heat treatment temperature after cold working.

示す。4N5 Tiは伸びが923 Kにおいて最大となり31～47%であったが、6N Tiは873 Kにおいて伸びが最大になり44～56%となった。また、破断応力、耐力は4N5 Tiでは

773～873 Kの間で大きく変化し、それ以上の温度範囲では若干の減少が見られた。一方、6N Tiでは破断応力、耐力は573～673 Kの間で大きく変化した。耐食性は、アノード動電位分極曲線で調定すると、6N Tiは自然浸漬電位が高く皮膜形成後の電流値も低いことから、工業用 Ti(CP-Ti)よりも耐食性が高いことがわかる。また、6N Tiは、自然浸漬電位からの電流の立ち上がりで脱く皮膜形成電位(ここでは電流値が平坦になり始める電位)が単側にある。このことは、酸化皮膜形成が早いことを示唆している。CP-Tiと6N Tiの耐食性の違いは、表面酸化膜の緻密さによるものと思われる。

3. 3 合金

単一の金属だけでなく、合金でも変化がある。

東北大学の安彦(金属材料研究所)らは、Cr-Fe合金について詳細に研究している^{10),11)}。Cr-Fe合金において、Cr量が増加するにつれて耐食性や強度は増加するが、加工硬化や脆化が激しくなるため、現在実用化されているフェライト系ステンレス鋼のクロム含有量は重量比で30%が限界である。Fe-Crの状態図を、Fig.13に示す。状態図では σ 相が存在しているが、超高純度金属を用いるとCr含有量30%以上になっても σ 相が現れず、加工可能となり、大幅に高温特性、耐食特性および加工特性が向上した。

形状記憶合金で用いられているNi-Ti合金でも、Table 7¹²⁾に示すように、破断伸びや最大加工減面率の向上が見られる。

4. 超高純度金属の将来展望

超高純度金属材料が、一般金属材料と比較して優れた特性を示すいくつかの例を述べてきたが、ここでは、高純度金属および超高純度金属材料が用いられようとしている分野をいくつか紹介する。

4. 1 セラミックヒーター¹³⁾

高純度粉末も従来から半導体用途に製造されてきたが、別の用途にも用いられようとしている。

セラミックヒーターの一つである MoSi_2 (二硫化モリブデン)ヒーターは、酸化雰囲気中の高温使用ヒーター(最高使用温度2123 K)としてガラス工業やセラミック焼成の分野で幅広く使用されている。また、金属ヒーターの10倍以上の出力密度を有することから急速昇温ヒーターとしても注目されている。通常のヒーター(不純物が多いもの)を用いると、Fig.14に示すようにベストと呼ばれる粉状化現象が生じ断線が生じる。この原因は、不純物が多いと酸素がヒーターの中に容易に侵入して、MoとSiの同時酸化が進み、表面に粉状のMo酸化物が生じるためである。

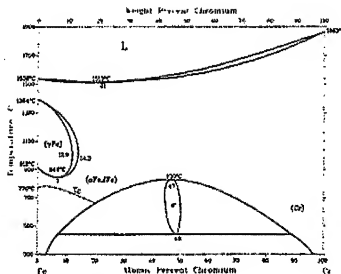
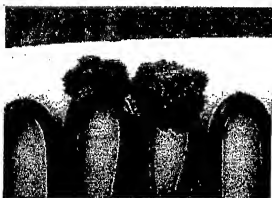


Fig.13. Fe-Cr phase diagram.

Table 7. Impurity content, and mechanical properties in Ni-Ti alloy.

	Impurity content (ppm)			Elongation (%)	Reduction on area (%)
	O	C	N		
Conventional	700	350	80	55	45 ~ 50
High purity	400	20	20	75	65 ~ 70

Fig.14. "Peel" on MoSi₂ heater elements.

しかし、高純度品は773 Kで長時間保持してもなんら変化はおきない。これは、表面に緻密な酸化皮膜が形成されているため、容易に酸素が侵入できないためである。また、Fig.15に示すように、市販のヒーターを石英管の中に入れて1873 Kに通電加熱すると、高温保持中にヒーター表

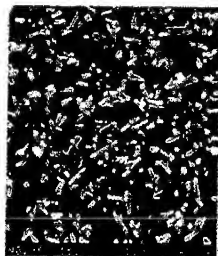
面からFe、Naなどの不純物が揮発し、石英管内壁に付着してしまう。しかし、高純度ヒーターを用いるとほとんど不純物が揮発しないことが確認された。このように、炉内の雰囲気を汚染しないことにより、クリーンな環境が要求される半導体ウエハの熱処理用途分野での使用が期待されている。

4. 2 記録材料¹⁴⁾

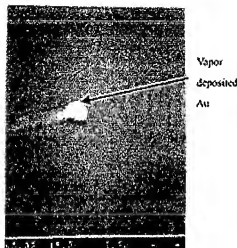
不揮発性メモリとして有望なMRAMや相変化メモリは、実現すれば、例えばパソコンで作業中のファイルなどがスイッチの入・切で失われず、切る前の状態から再起できるなど大きな機能を付与することができる。

相変化メモリの心臓部に当たる相変化材料には、例えばGeSbTe系やAgInSbTe系といった書き換え可能なCDやDVDの記録材料が検討されている。これは、非晶質と結晶質の間の相変態を熱的に誘導して記録し、これに伴う1桁以上の電気的抵抗値変化を読み取るものである。

既にナノレベルに突入しているLSIのスケールでの相変化は、微量の不純物の偏析が予想され、これが繰返し記録回數に大きく影響すると考えられる。特にGeSbTe系は、



Conventional MoSi2



High purity MoSi2

Fig.15. SEM photograph of the impurities adhering to the wall of quartz.

モル比で 2:2.5 の定比化合物であり、結晶化の際に結晶粒界などへの不純物の偏析を防ぐための高純度対応が最も重要である。

スパッタリングプロセスにより形成されるこの記録層の純度は、ターゲット材料の純度により決定されるので、高純度ターゲットの製造技術がキーテクノロジーとなる。

4. 3 標準物質試料 15)

超高純度金属は、温度測定標準試料としても用いられている。融点直上から冷却していくと固相が始め、固相と液相が共存して一定の時間一定の値（温度）を示す。高純度になればなるほど、一定の値を示す時間が長時間続く。ところが、純度が悪くなると、なだらかに低下する。Fe-C 合金の例を、Fig.16 に示す。これからわかるように、高純度品は、長時間温度の定値として採用できることを示している。

温度以外にも、熱伝導の空間分野や微量量の不純物分析用などにも標準物質として用いられようとしている。

4. 4 高温金属材料 10), 11)

クロム基合金は、従来製造できないといわれていた Cr 含有量 50% 以上のものでも、高純度にすると製造可能となる。これらの合金は、現在最高級のニッケルベースのスーパーアロイ、ニッケル基超合金の性能をものぐデータが得られている。ニッケル基超合金は超耐熱性の高強度材料であり、ジェットエンジンやガスタービン発

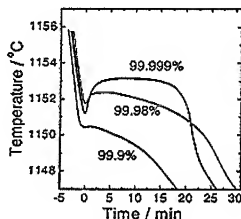


Fig.16. Dependence on material purities for freezing curves of Fe-C.

電機の中核部材として用いられ、高温の燃焼ガスでタービンを回すタービン翼材料であるが、高純度のクロム基合金はその代替材料として期待されている。

4. 5 IC 用ボンディングワイヤ 4), 16)

Si チップとリードフレームを結ぶボンディングワイヤは、主に Au 線が用いられている。この Au 線は、ボンディング速度や信頼性が優れているが高価であることから、たびたび安価な Cu 線への変更が検討されてきた。しかし、問題点が多く一部しか実用化されていないかったが、

ここへきて最近の Au 価格の高騰により再び見直されてくるようになった。Cu 線は、Au 線より変形抵抗が大きいいためボール圧着時に Si チップがダメージを受けてしまう。そこで、超高純度 Cu を用いると硬さが低下し Si チップのダメージを防げるようになる。しかし、ワイヤのループの安定性に問題もあるため、ドーパントの特性改良も行われている。

4. 6 ナノメタル¹⁷⁾

金属材料の微構造をナノスケールで制御することで、今までに無い機能・性能を発現する材料を「ナノメタル」と一般に呼んでいる。

「ナノメタル」の製造方法の一つとして、液相からの急速冷却がある。急速冷却法による制御では、いったん融点以下の大過冷却状態にしておいた上で、結晶相の析出をコントロールする条件がキーテクノロジーとなる。この際、不純物が大きく影響されるため超高純度金属が必要とされる。そしてこの「大過冷却状態」はナノガラスと呼ばれる。これを安定化するに、①3成分以上の多元系であること、②各成分の原子径の差が12%以上であること、③元素間化合物の生成が大きな発熱を伴うこと、が必要とされる。この過冷却状態から、当該状態安定性を利用して希望のナノレベル微構造を制御する。

この急速冷却法による金属ガラスやナノメタルを応用して、微細な加工精度を要求される部材・部品や高機能材料が期待される。例えば、航空・宇宙分野における Ti 合金を金属ガラス化することによって強度を2倍にし、大幅な機体軽量化が可能となる。さらには、急速の必要も無くなり、製造コストダウンの期待も大きい。

5. 結 言

これまで述べたように、超高純度金属は、半導体からナノテクノロジーの分野まで領域を広げようとしている。現在工業用で用いられている金属は、本来の金属の性質と大きくかけはなれており、さらに純度を上げ超高純度化した場合には、全く異なる新しい物性値が発見され、根本的に世界が変わることが予想される。ナノテクノロジーの開発が進む中、具体的には、量子およびスピントロニクス（ナノエレクトロニクス）、マイクロマシン（MEMS）などから高純度金属の要求が高まる可能性が高い。さらには、ナノメタラジーとしての高純度金属の研究も盛んになりつつある。このような環境の中、当社は、半導体産業で培われた高純度化技術を数多く保有していることから、さらなる金属の高純度化を行い、市場に供給しつつ、あるいは大学などの提携により金属本来の性

質を見極め、ナノメタラジーの発展の一助になりたいと思っている。

(文 献)

- 1) 高木節一: まてりあ, 33(1994), 6.
- 2) 三宅和厚: 日本金属学会会報, 31(1992), 267.
- 3) 石川寺雄, 三村耕司, 一色実: 東北大学材料工学研究所素報, 51(1995), 10.
- 4) 吉田秀昭: 金属, 1(1988), 14.
- 5) Akihiko Kurosaka, Kazuhiro Tomomatsu and Harao Tominaga: Fujikura Technical Review, 1992, 51.
- 6) P.Gregory, A.J.Bangay and T.L.Bird: METALLURGIA May, (1965), 207.
- 7) 岡部岳雄: SEAJ Journal, 64(2000), 24.
- 8) 加藤正憲: 伸銅技術研究会誌, 35(1996), 28.
- 9) 岩村卓郎: 新素材, 5(1991), 49.
- 10) 安彦謙次: 別冊日経サイエンス138, 日経サイエンス社, 2002, 52.
- 11) 安彦謙次: 深淵, 3(2001), 46.
- 12) 相澤清, 永井博司, 渡川恭男: 日本金属学会会報, 31(1992), 541.
- 13) 高村博, 宮下輝仁: 資源と素材, 121(2005), 176.
- 14) 奥田昌宏: 電子材料, 4(2002), 105.
- 15) Bernd Fellmuth, Kenneth D. Hill: Metrologia, 43(2006), 71.
- 16) 森崎, 小野敏昭, 内山直樹, 中根中久: 高温学会誌, 13(1987)2, 88.
- 17) 長坂宏, 東海林昭, 富永亮, 井上明久: 第1回金属ガラス成形加工技術シンポジウム講演集, 1(2004), 87.